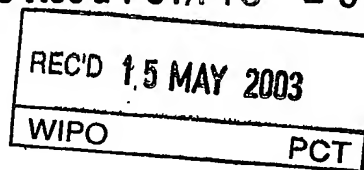


**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

102 15 108.3

**Anmeldetag:**

05. April 2002

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**

Polyisobutenamine

**IPC:**

C 08 F 8/30

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. März 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Wehner*

Wehner

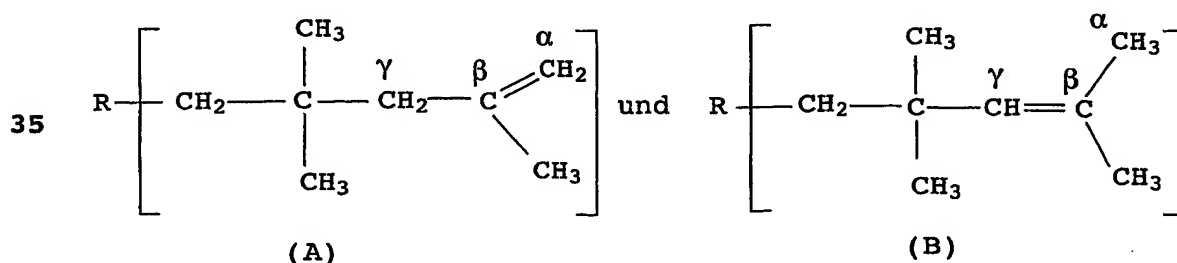
## Polyisobutenamine

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyisobutenamine, deren Polyisobutenreste eine Polydispersität von kleiner oder gleich 1,4 aufweisen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwen-  
10 dung der Polyisobutenamine als Kraftstoffadditive.

Unter Polyisobutenaminen versteht man oligomere Verbindungen, der allgemeinen Formel  $R^a-X$ , worin  $R^a$  für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\bar{M}_N$  im Bereich von 500 bis 1500 steht und X für einen polaren, organischen Rest, der ein oder mehrere Aminogruppen aufweist. Polyisobutenamine besitzen überragende Bedeutung als Kraftstoffadditive für Otto- und Dieselmotoren, insbesondere zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser- bzw. Einspritzsystemen sowie als Schmierstoffadditive (siehe auch M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasseroth, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

Die Herstellung der Polyisobutenamine erfolgt in der Regel durch  
25 Funktionalisierung von reaktiven Polyisobutenen, d.h. Polyisobutenen, die eine endständige reaktive Funktionalität aufweisen. Olefinische Endgruppen eignen sich für die Funktionalisierung in besondere Maße. Polyisobutene mit einem hohen Gehalt an olefinisch ungesättigten Endgruppen sind daher für die Herstellung der  
30 Polyisobutenamine vorteilhaft (siehe Formeln (A) und (B)).



## 2

Der Stand der Technik lehrt die Herstellung olefinterminierter Polyisobutene durch kationische Polymerisation von Isobuten oder isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffströmen in Gegenwart von Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren (siehe beispielsweise DE-A 27 02 5 604, EP-A 145 235, EP-A 481 297, EP 671 419, EP-A 628 575, EP-A 807 641 und WO 99/31151). Die so erhaltenen Polyisobutene weisen einen hohen Gehalt an olefinisch ungesättigten Endgruppen, insbesondere Endgruppen der allgemeinen Formel (A) auf.

- 10 Die durch Funktionalisierung der vorgenannten Polyisobutene hergestellten Polyisobutenamine weisen jedoch ein nicht zufriedenstellendes Viskositätsverhalten auf, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, und können daher zu unerwünschten Nebenwirkungen in Motoren, z. B. dem so genannten Ventilstecken, führen. Diesem
- 15 Mangel wird in der Regel durch die Zugabe großer Mengen so genannter Trägeröle abgeholfen, die keine eigene oder nur eine unzureichende Detergenswirkung aufweisen und nur die Viskositätseigenschaften der konventionellen Polyisobutenamine verbessern sollen. Dabei übersteigt der Anteil an Trägeröl in den additivierten
- 20 Kraftstoffen in der Regel den Anteil an Polyisobutenamin deutlich. Zwar kann man durch Einsatz kürzerkettiger Polyisobutene das Viskositätsverhalten verbessern, gleichzeitig sinkt jedoch die Detergenswirkung beträchtlich.
- 25 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, Polyisobutenamine bereitzustellen, die gleichzeitig eine hohe Detergenswirkung und ein verbessertes Viskositätsverhalten aufweisen. Die Polyisobutenamine sollen mit einem deutlich reduzierten Anteil an zusätzlichen Hilfsstoffen, insbesondere Trägerölen, auskommen,
- 30 ohne die Eigenschaften der additivierten Zusammensetzungen negativ zu beeinflussen.

Untersuchungen der Anmelderin haben ergeben, dass das ungünstige Viskositätsverhalten konventioneller Polyisobutenamine auf einen

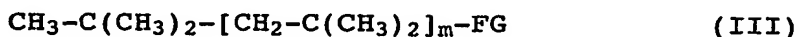
- 35 vergleichsweise hohen Anteil an Produkten zurückzuführen ist, deren Polyisobutenylreste ein Molekulargewicht von 1500 Dalton überschreiten. Mit anderen Worten, die vergleichsweise hohe molekulare Uneinheitlichkeit der bislang erhältlichen Polyisobutene, die durch eine Polydispersität  $\bar{M}_W/\bar{M}_N$  (Verhältnis des gewichtsmitt-
- 40 leren Molekulargewichts  $\bar{M}_W$  zu dem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\bar{M}_N$ ) charakterist ist, bedingt einen vergleichsweise hohen Anteil an unerwünschten Polyisobutenaminen mit langkettigen Polyisobutenresten.

- 45 Die aus dem eingangs zitierten Stand der Technik bekannten Verfahren liefern zwar Polyisobutene mit einem hohen Anteil an reaktiven Endgruppen, die dabei erhaltenen Produkte weisen jedoch

## 3

noch vergleichsweise hohe Anteile an höhermolekularen Produkten auf. Die Molmassenverteilung dieser Polyisobutene ist daher durch Polydispersitätswerte  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  oberhalb 1,6 charakterisiert.

- 5 Polyisobuten-Derivate mit einer engen Molekulargewichtsverteilung der Polyisobuten-Reste können prinzipiell durch so genannte "lebende" kationische Polymerisation von Isobuten hergestellt werden, siehe z.B. Kennedy und Ivan "Carbocationic Macromolecular Engineering", Hauser Publishers 1992 sowie US 5,169,914. Unter
- 10 einer lebenden kationischen Polymerisation versteht man die Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Initiatorsystems, das eine zur Bildung von Carbokationen geeignete Verbindung, z.B. ein Benzylhalogenid oder ein tert.-Alkylhalogenid oder einen entsprechenden Benzyl- oder Alkylether oder -ester als Initiator und
- 15 eine Lewis-Säure als Coinitiator umfasst. Die so erhaltenen Polyisobuten-Derivate weisen in der Regel ein Halogenatom als Endgruppe auf und sind daher für die Herstellung von Polyisobutenaminen nicht geeignet.
- 20 Die Anmelderin hat nunmehr gefunden, dass Polyisobutene mit einem hohen Gehalt an olefinischen Endgruppen von mehr als 80 Mol% und einer Polydispersität unterhalb 1,4 durch "lebende" kationische Polymerisation hergestellt werden können, wenn man Isobuten in Gegenwart eines Initiatorsystems polymerisiert, das als Initiator
- 25 wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel III,



- umfasst, worin m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht und FG Halogen, Al-
- 30 kyloxy oder Acyloxy bedeutet, wenn das Molverhältnis von Lewis-säure zu Verbindung III im Bereich von 5:1 bis 1:20 liegt. Die auf diese Weise erhältlichen Polyisobutene können aufgrund des hohen Anteils an reaktiven olefinischen Endgruppen in an sich bekannter Weise in Polyisobutenamine umgewandelt werden.

- 35 Die vorliegende Erfindung betrifft somit Polyisobutenamine der allgemeinen Formel I:



- 40 worin R für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\overline{M}_n$  im Bereich von 500 bis 1500 steht, der eine Polydispersität  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  unterhalb von 1,4 aufweist und X für einen Aminogruppen aufweisenden organischen Rest steht.

45

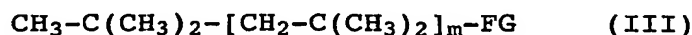
## 4

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Polyisobutenamine I, das die folgenden Schritte umfasst:

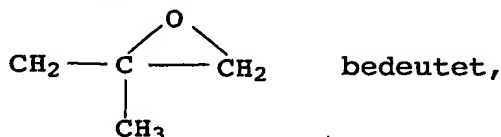
5 i) Polymerisation von Isobuten in Gegenwart eines Initiatorsystems, umfassend

a) eine Lewis-Säure, ausgewählt unter kovalenten Metallchloriden und Halbmetallchloriden,

10 b) und wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel III,



15 worin m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht und FG Halogen, OH, Alkyloxy, Acyloxy,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$  oder eine Gruppe



in einem gegenüber der Lewis-Säure inerten Lösungsmittel bei einem Molverhältnis von Lewissäure zu Verbindung III im Bereich von 5:1 bis 1:20, insbesondere 2:1 bis 1:10 und insbesondere 1:1 bis 1:5, wobei man ein Polyisobuten mit einem Gehalt olefinischer Endgruppen von wenigstens 80 Mol% erhält, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_N$  im Bereich von 500 bis 1500 und eine Polydispersität  $\bar{M}_W/\bar{M}_N$  unterhalb von 1,4 aufweist,

30

ii) Einführen eines Aminogruppen aufweisenden Restes an der olefinischen Doppelbindung des in Schritt i) erhaltenen Polyisobutens in an sich bekannter Weise.

35 Unter Polyisobutenylresten versteht man solche organischen Kohlenwasserstoffreste, die zu einem überwiegenden Anteil, vorzugsweise zu 80 Mol% und insbesondere zu 90 Mol% aus Wiederholungseinheiten der Formel  $[-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2]-$  aufgebaut sind, wobei auch solche Reste erfasst sein sollen, worin das Kohlenstoffatom, welches dem die Gruppe X tragenden C-Atom benachbart ist, herstellungsbedingt auch eine OH-Gruppe aufweisen kann. Die Gruppe X kann sowohl an das  $\alpha$ -C-Atom als auch an das  $\beta$ - oder  $\gamma$ -C-Atom des Polyisobutenylrests gebunden sein (siehe Formeln A und B).

45

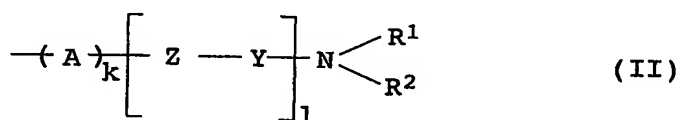
## 5

Bevorzugt sind solche Polyisobutene mit einer Polydispersität  $\overline{M}_W/\overline{M}_N$  bis 1,3 und insbesondere bis 1,2. Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $\overline{M}_N$  liegt vorzugsweise im Bereich von 600 bis 1400, insbesondere 650 bis 1300 z.B. bei etwa 670 oder 1300.

5

Geignete Gruppen X sind grundsätzlich alle organischen Reste, die wenigstens eine, z.B. 1 bis 40 basische, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen aufweisen. Das Molekulargewicht dieser Reste X sollte vorzugsweise das Molekulargewicht des Polyisobutenylrests nicht überschreiten und liegt vorzugsweise im Bereich von 16 bis 1000. Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen X gehorchen der allgemeinen Formel II

15



worin k und l unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten,

20

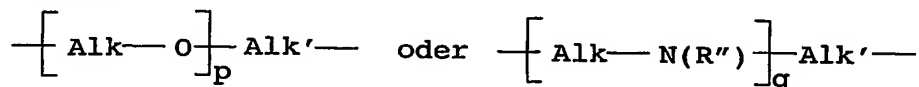
A Methylen oder Phenylen bedeutet,

Z für O oder NR' steht, worin

25 R' Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder eine Gruppe -Y-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> bedeutet,

-Y- eine Gruppe

30



bedeutet, worin Alk für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen steht, p und q unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 25 und R'' für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl stehen, und Alk' für Alkylen, das durch 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder für Cycloalkylen steht,

35

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aryl oder Aralkyl oder eine Gruppe Y-NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> steht, worin Y die zuvor genannten Bedeutungen hat und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff und Stickstoff, enthält;

40

45

R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> auch für R oder -CH<sub>2</sub>-R stehen kann, sofern l = 0 ist, wobei R die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder

- 5 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff und Stickstoff, enthält.

- 10 Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 und vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen z.B. für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, 2-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, iso-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, n-Heptyl, 2-Ethylhex-1-yl, 2-Methylhex-1-yl, n-Octyl, n-Decyl, 2-Methyldec-1-yl, n-Dodecyl, etc.

- 15 Cycloalkyl steht für einen cycloaliphatischen Rest mit vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, der durch 1, 2, 3 oder 4 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, z.B. für Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, 1-Methylcyclopentyl, 20 1-Methylcyclohexyl, 4,4-Dimethylcyclohexyl.

Aryl steht z.B. für Phenyl oder Naphthyl, das wie Cycloalkyl substituiert sein kann.

- 25 Aralkyl steht für Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, das durch Aryl, insbesondere Phenyl substituiert ist, also z.B. für Benzyl oder Phenylethyl.

- 30 Hydroxyalkyl steht für Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, das eine Hydroxygruppe als Substituenten aufweist: z.B. für 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxybutyl, 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyl.

- 35 Aminoalkyl steht für Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, das eine NH<sub>2</sub>-, NH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)- oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)<sub>2</sub>-Gruppe als Substituenten aufweist: z.B. für 2-Aminoethyl, 2- oder 3-Aminopropyl, 2-Methylaminoethyl, 2- oder 3-Methylaminopropyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- oder 3-Dimethylaminopropyl.

- 40 Alkyloxy steht für über ein Sauerstoffatom gebundenes Alkyl. Dementsprechend stehen Aryloxy, Cycloalkyloxy und Arylalkyloxy für über ein Sauerstoffatom gebundenes Aryl, Cycloalkyl bzw. Arylalkyl.

45

## 7

Acyloxy steht für einen über Sauerstoff gebundenen Alkylcarbonyl-Rest, der vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome im Alkylteil aufweist, z.B. für Acetyloxy, Propionyloxy, Butyroxy etc.

- 5 Alkylen steht für eine zweiwertige lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen, wobei die beiden freien Valenzen sich vorzugsweise an verschiedenen C-Atomen befinden. C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen steht demnach z.B. für 1,2-Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen. C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen steht demnach für die bei
- 10 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylen genannten Gruppen sowie z.B. für Butan-1,2-diyl, Butan-2,3-diyl, Butan-1,3-diyl oder Butan-1,4-diyl, Pentan-1,2-diyl, Pentan-2,3-diyl, Pentan-1,3-diyl, Pentan-1,4-diyl, Pentan-2,4-diyl oder Pentan-1,5-diyl, Hexan-1,6-diyl, 2,2,4-Trimethylpentan-1,4-diyl, Octan-1,8-diyl
- 15 etc. In den Alkylengruppen können auch ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sein, die weder zueinander noch den Verknüpfungsstellen benachbart sind. Derartige Alkylengruppen weisen in der Regel 5 bis 20 C-Atome auf. Beispiele hierfür sind: 3-Oxapentan-1,5-diyl,
- 20 3-Oxaheptan-1,6-diyl, 4-Oxaheptan-1,7-diyl, 3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl, 3,7-Dioxanonan-1,9-diyl, 4,7-Dioxadecan-1,10-diyl, 4,8-Dioxaundecan-1,11-diyl, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diyl, 4,11-Dioxatetradecan-1,14-diyl.
- 25 C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkylen steht für einen zweiwertigen cycloaliphatischen Rest mit vorzugsweise 5 bis 20 C-Atomen. Beispiele hierfür sind Cyclopentan-1,2- und Cyclopentan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,2-diyl, Cyclohexan-1,3-diyl und Cyclohexan-1,4-diyl, Cycloheptan-1,2-diyl, Cycloheptan-1,3-diyl und
- 30 Cycloheptan-1,4-diyl.

- Unter den Verbindungen der Formel I sind solche Verbindungen bevorzugt, die keine aromatischen Gruppen aufweisen. Grundsätzlich sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel I bevorzugt, wo-
- 35 rin die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> eine der nachfolgend angegebenen Bedeutungen aufweisen: Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl, 2-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminoethyl, 3-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminopropyl, oder Resten der Formel
- [CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>p</sub>'-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH und [CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH]<sub>q</sub>'-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, worin p' und
- 40 q' unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 20 stehen; sowie solche Verbindungen der Formel I, worin NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> für einen Piperidin-, Piperazin-, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)piperazin- oder einen Morpholin-Rest steht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Wasserstoff.



## 8

Wenn k für 1 steht bedeutet A vorzugsweise Methylen. Wenn l für 1 steht, bedeutet R' vorzugsweise Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl, 2-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminoethyl, 3-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminopropyl oder einen Rest der Formeln  
5 [CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>p'</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH oder [CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH]<sub>q'</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, worin p' und q' unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 10 stehen. In der Gruppe Y steht dann Alk vorzugsweise für 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen oder 1,3-Propylen. R'' steht dann vorzugsweise für Wasserstoff und Alk' steht vorzugsweise für Alkylen mit 2 bis 10  
10 C-Atomen, das durch 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Polymerisation des Isobutens durch das Initiatorsystem, umfassend eine Lewissäure und wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel III ausgelöst.  
15 Man nimmt an, dass die Lewis-Säure mit der Verbindung III ein Carbokation oder zumindest einen ionogenen Komplex bildet, der mit der olefinisch ungesättigten Doppelbindung des Isobutens wechselwirkt und dabei eine positive (Partial)Ladung auf dem tertiären Kohlenstoffatom des Isobutens erzeugt. Diese wiederum  
20 wechselwirkt mit einem weiteren Isobutenmolekül unter Fortsetzung der Polymerisationsreaktion.

Die Begriffe "Carbokation" und "kationogener Komplex" sind nicht  
25 streng voneinander getrennt, sondern umfassen alle Zwischenstufen von solvens-getrennten Ionen, solvens-getrennten Ionenpaaren, Kontaktionenpaaren und stark polarisierten Komplexen mit positiver Partialladung an einem C-Atom der Verbindung I.

30 Als Lewis-Säuren kommen beispielsweise die (Halb)metallchloride BCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, VCl<sub>5</sub>, SnCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub> in Betracht. Bevorzugte (Halb)metallchloride sind BCl<sub>3</sub> und TiCl<sub>4</sub>.

Unter den Verbindungen der Formel III sind solche Verbindungen  
35 bevorzugt, in denen m für 1, 2, 3 oder 4 steht. FG steht vorzugsweise für Halogen und insbesondere für Chlor.

In der Regel wird man zur Herstellung der Polyisobutene im erfindungsgemäßen Verfahren die Verbindung III in einer Menge von wenigstens 10<sup>-2</sup> mol pro mol Isobuten, vorzugsweise im Bereich von  
40 0,02 bis 0,3 und insbesondere im Bereich von 0,05 bis 0,2 mol je mol Isobuten einsetzen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das erreichte Molekulargewicht des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyisobutens von der Menge an Verbindung III  
45 dergestalt abhängt, dass mit zunehmender Menge an Verbindung III,

bezogen auf Isobuten, das Molekulargewicht des Polyisobutens abnimmt.

- Die Lewis-Säure wird zur Herstellung der Polyisobutene im erfindungsgemäßen Verfahren naturgemäß in einer Menge eingesetzt, die zur Bildung des Initiator-Komplexes ausreicht. Dies ist in der Regel bereits bei geringen Konzentrationen der Lewis-Säure im Reaktionsmedium, in der Regel wenigstens 0,01 mol/l, gewährleistet. In der Regel wird daher die Lewis-Säure im Reaktionsmedium eine Konzentration von 3 mol/l, vorzugsweise 2 mol/l und besonders bevorzugt 1 mol/l nicht überschreiten. Insbesondere liegt die Konzentration im Bereich von 0,1 bis 2 mol/l und besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 1 mol/l.
- 15 Vorzugsweise umfasst das Initiatorsystem zusätzlich zu den Verbindungen III wenigstens eine weitere aprotisch polare Verbindung IV, die zur Komplexbildung mit der Lewis-Säure oder dem unter Reaktionsbedingungen gebildeten Carbokation oder ionogenen Komplex aus Lewis-Säure und Verbindung I geeignet ist. Hierbei handelt es
- 20 sich um sogenannte Lewis-Basen (Elektronendonatoren), die wenigstens ein freies Elektronenpaar an wenigstens einem Heteroatom aufweisen, das beispielsweise ausgewählt ist unter Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelatomen.
- 25 Beispiele für derartige Donorverbindungen IV sind Pyridine wie Pyridin und substituierte Pyridine, insbesondere sterisch gehinderte Pyridine, weiterhin N,N-Dialkylamide von aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren wie N,N-Dimethylacetamid, N-Alkyl-lactame wie N-Methylpyrrolidon, Dialkylether wie
- 30 Diethylether und Diisopropylether, cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran, Trialkylamine wie Triethylamin, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester aliphatischer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren wie Ethylacetat, Dialkylthioether oder Alkylarylthioether wie Methylphenylsulfid, Dialkylsulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkylnitrile wie Acetonitril und
- 35 Propionitril, Trialkylphosphine oder Triarylphosphine wie Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tri-n-butylphosphin und Triphenylphosphin und nicht polymerisierbare, aprotische siliziumorganische Verbindungen, die wenigstens einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen. Dieser Rest
- 40 weist in der Regel 1 bis 20 Kohlenstoffatome auf. Beispiele für derartige Reste sind Alkyloxy, Cycloalkyloxy, Aryloxy, Arylalkyloxy und Acyloxy (= Alkylcarbonyloxy).

- Unter den vorgenannten Donoren sind Pyridin und sterisch gehin-
- 45 derte Pyridin-Derivate sowie insbesondere siliziumorganische Verbindungen bevorzugt. In einer besonders bevorzugten Ausführungs-

## 10

form setzt man als Donor wenigstens eine siliziumorganische Verbindung ein.

5 Sterisch gehinderte Pyridine sind solche die zumindest in der 2- und 6-Position des Pyridinringes sterisch anspruchsvolle Alkylgruppen aufweisen, z.B. 2,6-Diisopropylpyridin und 2,6-Di-tert.-butylpyridin.

10 Der Donor IV und insbesondere die siliziumorganische Verbindung wird vorzugsweise in einer Menge eingesetzt, dass das Molverhältnis von Donormolekülen IV zu den Metallatomen bzw. den Halbmetallatomen in der Lewissäure im Bereich von 1:1000 bis 1:1, vorzugsweise im Bereich von 1:1000 bis 1:2, und besonders bevorzugt im Bereich von 1:1000 bis 1:5, liegt.

15

Die als Donor IV geeigneten siliziumorganischen Verbindungen können ein oder mehrere, z.B. 2 oder 3, Siliziumatome mit wenigstens einem über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen. Bevorzugt sind solche siliziumorganischen Verbindungen, die einen, 20 zwei oder drei, und insbesondere 2 oder 3 über Sauerstoff gebundene organische Reste je Siliziumatom aufweisen.

Bevorzugte siliziumorganische Verbindungen sind solche, die die allgemeine Formel IVa aufweisen:

25



worin n für 1, 2 oder 3 steht,

30  $R^a$  gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Aryl oder Aryl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl bedeuten, wobei die drei letztgenannten Reste auch eine oder mehrere  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppen als Substituenten aufweisen können, und

35

$R^b$  gleich oder verschieden sind und  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl bedeuten oder für  $n = 1$  oder 2 zwei verschiedene Reste  $R^b$  auch eine 2- oder 3-gliedrige Alkylen-Einheit bilden können.

40 In Formel IVa steht die Variable n vorzugsweise für 1 oder 2. Die Variable  $R^a$  bedeutet vorzugsweise eine  $C_1$ - $C_8$ -Alkylgruppe, und insbesondere eine verzweigte oder über ein sekundäres C-Atom gebundene Alkylgruppe, wie Isopropyl, Isobutyl, 2-Butyl, oder eine 5-, 6- oder 7-gliedrige Cycloalkylgruppe. Die Variable  $R^2$  steht vor-  
45 zugsweise für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe.

## 11

Beispiele für derartige bevorzugte Verbindungen sind Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan, Dimethoxyisobutyl-2-butylsilan, Diethoxyisobutylisopropylsilan, Triethoxytoluylsilan und Triethoxybenzylsilan.

Als Isobuten-Einsatzstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sowohl Isobuten selber als auch isobutenhaltige C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C<sub>4</sub>-Raffinate aus Steamcrackern, C<sub>4</sub>-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C<sub>4</sub>-Schnitte aus Steamcrackern, C<sub>4</sub>-Schnitte aus FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalysed Cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenen 1,3-Butadien befreit sind. Erfindungsgemäß geeignete C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm Butadien. Bei Einsatz von C<sub>4</sub>-Schnitten als Einsatzmaterial übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Lösungsmittels.

Als Lösungsmittel kommen alle niedermolekularen, organischen Verbindungen in Betracht, die von den Verbindungen III und IV sowie von Isobuten, verschieden sind, die keine abstrahierbaren Protonen aufweisen und die unter den Polymerisationsbedingungen, gegebenenfalls als Mischung untereinander flüssig sind. Bevorzugte Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, z.B. acyclische Alkane mit 2 bis 8 und vorzugsweise 3 bis 7 Kohlenstoffatomen wie Ethan, Iso- und n-Propan, n-Butan und seine Isomere, n-Pentan und seine Isomere, n-Hexan und seine Isomere sowie n-Heptan und seine Isomere, cyclische Alkane mit 5 bis 8 C-Atomen wie Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, acyclische Alkene mit vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Ethen, Iso- und n-Propen, n-Buten, n-Penten, n-Hexen und n-Hepten, cyclische Olefine wie Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclohepten, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, sowie Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. halogenierte Alkane mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Halogenatomen, ausgewählt unter Fluor oder insbesondere Chlor wie Methylchlorid, Dichlormethan, Trichlormethan, Ethylchlorid, 1,2-Dichlorethan und 1,1,1-Trichlorethan sowie Chloroform und Halogenaromaten wie Chlorbenzol.

Geeignet sind nicht nur die Lösungsmittel als solche sondern auch Mischungen dieser Lösungsmittel. Mischungen sind insbesondere dann bevorzugt, wenn das Lösungsmittel einen Schmelzpunkt oberhalb der gewünschten Polymerisationstemperatur aufweist.

Besonders bevorzugt sind Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen Kohlenwasserstoff umfassen. Hierunter besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen

## 12

- Kohlenwasserstoff und wenigstens ein Halogenalkan umfassen. Hierunter besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens ein cyclisches oder acyclisches Alkan mit 4 bis 7 C-Atomen, insbesondere Hexan, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, umfassen. Ebenfalls besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen aromatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere Toluol, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, umfassen. Das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoff zu halogeniertem Kohlenwasserstoff liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, insbesondere im Bereich von 4:1 bis 1:4. Selbstverständlich umfassen die Chloralkane in diesen Mischungen keine Verbindungen, worin Chloratome an sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen sitzen. Ebenfalls besonders bevorzugt sind ternäre Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen aromatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere Toluol, wenigstens ein cyclisches oder acyclisches Alkan mit 4 bis 7 C-Atomen, insbesondere Hexan, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, umfassen. Das Volumenverhältnis der drei vorgenannten Komponenten wird dann so gewählt, dass das Verhältnis von Alkan zu Aromat im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegt und das Volumenverhältnis von Alkan + Aromat zu Halogenalkan im Bereich von 10:1 bis 1:1 liegt. Führt man die Polymerisation unter Siedekühlung durch, dann enthalten die Lösungsmittel bzw. die Lösungsmittelgemische noch bis zu 50 Vol.-%, z.B. 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Vol.-% einer leicht verdampfenden Lösungsmittel-Komponente, z.B. Ethylen.

- Es versteht sich von selbst, dass man die Polymerisation unter weitgehend aprotischen, insbesondere unter wasserfreien, Reaktionsbedingungen durchführt. Unter aprotischen beziehungsweise wasserfreien Reaktionsbedingungen versteht man, dass der Wassergehalt (bzw. der Gehalt an protischen Verunreinigungen) im Reaktionsgemisch weniger als 50 ppm, und insbesondere weniger als 5 ppm beträgt. In der Regel wird man daher die Einsatzstoffe vor ihrer Verwendung physikalisch und/oder durch chemische Maßnahmen trocknen. Beispielsweise kann man die als Lösungsmittel bevorzugt eingesetzten aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe nach üblicher Vorreinigung und Vortrocknung mit einer metallorganischen Verbindung, beispielsweise einer Organolithium-, Organomagnesium- oder Organoaluminium-Verbindung, in einer zur Entfernung von Wasserspuren aus dem Lösungsmittel ausreichenden Menge versetzen. Das so behandelte Lösungsmittel wird dann direkt in das Reaktionsgefäß einkondensiert. In ähnlicher Weise kann man auch mit den  $\alpha$ -Olefinen, den aromatischen Kohlenwasserstoffen und

## 13

den zu polymerisierenden Monomeren, insbesondere dem Isobuten, verfahren.

Die Vorreinigung bzw. Vortrocknung der Lösungsmittel und des Isobutens erfolgt in üblicher Weise, vorzugsweise durch Behandlung mit festen Trocknungsmitteln wie Molekularsieben oder vorgetrockneten Oxiden wie Calciumoxid oder Bariumoxid. In analoger Weise kann man die Einsatzstoffe trocknen, für die eine Behandlung mit Metallalkylen nicht in Betracht kommt, beispielsweise die als Lösungsmittel verwendeten Alkylhalogenide, sowie die Verbindungen III und IV.

In der Regel wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur (25°C) und vorzugsweise unterhalb von 0°C, z.B. im Bereich von 0 bis -140°C, vorzugsweise im Bereich von -30 bis -120°C, und besonders bevorzugt im Bereich von -40 bis -110°C durchführen. Dabei sind in der Regel umso höhere Reaktionstemperaturen möglich, je größer die Reinheit der eingesetzten Edukte ist. Der Reaktionsdruck ist von untergeordneter Bedeutung und richtet sich in bekannter Weise nach den verwendeten Apparaturen und sonstigen Reaktionsbedingungen.

Die Polymerisation des Isobutens bzw. des isobutenhaltigen Einsatzmaterials erfolgt spontan beim Vermischen des erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Initiatorsystems mit dem Isobuten bzw. dem isobutenhaltigen Einsatzmaterial in dem inerten organischen Lösungsmittel bei der gewünschten Reaktionstemperatur. Hierbei kann man so vorgehen, dass man Isobuten in dem inerten Lösungsmittel vorlegt, auf Reaktionstemperatur kühlt und anschließend das Initiatorsystem zugibt. Man kann auch so vorgehen, dass man das Initiatorsystem in dem Lösungsmittel vorlegt, und anschließend das Isobuten bzw. den isobutenhaltigen Einsatzstoff zugibt, entweder auf einmal oder nach Maßgabe des Verbrauchs. Außerdem kann man einen Teil oder die Gesamtmenge des Isobutens bzw. des isobutenhaltigen Einsatzstoffes in dem Lösungsmittel vorlegen und dann das Initiatorsystem zugeben. Die Restmengen an Isobuten bzw. isobutenhaltigem Einsatzstoff werden dann im Verlaufe der Reaktion, beispielsweise nach Maßgabe ihres Verbrauchs, zugeführt. Bei der Zugabe des Initiatorsystems wird man in der Regel so vorgehen, dass man die Komponenten des Initiatorsystems getrennt zugibt. Bei der hier beschriebenen diskontinuierlichen Fahrweise wird man in der Regel so vorgehen, dass man zuerst die Verbindung III und gegebenenfalls die Verbindung IV und anschließend die Lewis-Säure zugibt. Der Zeitpunkt der Initiatorzugabe gilt dann als der Zeitpunkt, an dem beide Komponenten des Initiatorsystems im Reaktionsgefäß enthalten sind. Beispielsweise kann man so vorgehen, dass man zunächst das Lösungsmittel, dann die Verbindung III

## 14

und gegebenenfalls den Donor IV und dann einen Teil oder die Gesamtmenge des Isobutens bzw. des isobutenhaltigen Einsatzstoffes vorlegt, die Polymerisation durch Zugabe der Lewis-Säure startet, und anschließend gegebenenfalls noch vorhandene Restmengen an

5 Isobuten bzw. isobutenhaltigem Einsatzstoff der Polymerisation zuführt. Es ist aber auch möglich, zunächst das Lösungsmittel, dann die Lewis-Säure und einen Teil oder die Gesamtmenge des Isobutens oder des isobutenhaltigen Einsatzstoffs vorzulegen und dann die Polymerisation durch Zugabe der Verbindung III und gegebenenfalls der Verbindung IV zu starten, jedoch führt diese Vorgehensweise zu einer etwas breiteren Molekulargewichtsverteilung.

Neben der hier beschriebenen diskontinuierlichen Vorgehensweise kann man die Polymerisation auch als kontinuierliches Verfahren

15 ausgestalten. Hierbei führt man die Einsatzstoffe, d.h. die zu polymerisierenden Monomere, das Lösungsmittel sowie das Initiatorsystem der Polymerisationsreaktion kontinuierlich zu und entnimmt kontinuierlich Reaktionsprodukt, so dass sich im Reaktor mehr oder weniger stationäre Polymerisationsbedingungen einstellen.

20 Die Komponenten des Initiatorsystems können dabei sowohl getrennt als auch gemeinsam, vorzugsweise verdünnt im Lösungsmittel zugeführt werden. Das zu polymerisierende Isobuten bzw. die isobutenhaltigen Einsatzstoffe können als solche, verdünnt mit einem Lösungsmittel oder als isobutenhaltiger Kohlenwasserstoffstrom

25 zugeführt werden. Beispielsweise kann die Zugabe der im Lösungsmittel verdünnten Komponenten des Initiatorsystems über Mehrstoffdüsen erfolgen, um eine gute Durchmischung der Komponenten zu erreichen.

30 Die Abführung der Reaktionswärme bei der diskontinuierlichen wie auch bei der kontinuierlichen Reaktionsführung erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch intern eingebaute Wärmetauscher, durch außenliegende Wärmetauscher und/oder durch Wandkühlung und/oder unter Ausnutzung einer Siedekühlung. Hier hat sich insbesondere die Verwendung von Ethen und/oder Mischungen von Ethen mit anderen Kohlenwasserstoffen und/oder Halogenkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel bewährt, da Ethen nicht nur preiswert ist, sondern auch einen Siedepunkt im gewünschten Polymerisationstemperaturbereich aufweist.

40

Als Reaktionsgefäße für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen grundsätzlich alle Reaktoren in Betracht, wie sie üblicherweise bei einer kationischen Polymerisation von Isobuten, z.B. einer kationischen Polymerisation von Isobuten mit

45 Bortrifluorid-Sauerstoff-Komplexen, eingesetzt werden. Insoweit wird hier auf den einschlägigen Stand der Technik verwiesen. Bei diskontinuierlicher Reaktionsführung kommen die hierfür üblichen

## 15

Rührkessel in Betracht, die vorzugsweise mit einer Siedekühlung, außenliegenden (externen) Wärmetauschern, geeigneten Mischern, Zuläufen, Wärmetauscherelementen und Inertisierungsvorrichtungen ausgerüstet sind. Die kontinuierliche Reaktionsführung kann in

5 den hierfür üblichen Reaktionskesseln, Reaktionskaskaden, Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren, insbesondere kreisförmig geführten Rohr- und Rohrbündelreaktoren, durchgeführt werden, die vorzugsweise in der oben für Reaktionskessel beschriebenen Weise ausgerüstet sind.

10

Zur Gewinnung der Polyisobutene aus dem Reaktionsgemisch wird dieses im Anschluß an die Polymerisation in der für kationische Polymerisationsreaktionen üblichen Weise deaktiviert, vorzugsweise durch Zugabe einer protischen Verbindung, insbesondere

15 durch Zugabe von Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec.-Butanol oder tert.-Butanol, oder deren Mischungen mit Wasser. Vorzugsweise werden die zur Deaktivierung verwendeten Substanzen in einem Verdünnungsmittel, beispielsweise einem der so genannten Lösungsmittel, eingesetzt, um eine unerwünschte Viskositätssteigerung zu vermeiden.

20 Im Übrigen sei auch hier auf den eingangs zitierten Stand der Technik zur Polymerisation von Bortrifluorid mit Isobuten verwiesen, dessen Maßnahmen zur Aufarbeitung in analoger Weise auf das erfindungsgemäße Verfahren übertragen werden können.

25

Vorzugsweise wird das zur Deaktivierung verwendete Mittel oder dessen Mischung mit einem inerten Lösungsmittel vor der Deaktivierung auf Polymerisationstemperatur abgekühlt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden.

30

Anschließend werden in der Regel die Lösungsmittel in geeigneten Aggregaten, beispielsweise in Rotations-, Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfern oder durch Flash-Verdampfung (Entspannung der Reaktionslösung hinter einem Wärmetauscher in Rohrleitungen oder

35 durch eine Loch/Düsenplatte) entfernt. In der Regel wird man zur Entfernung des Lösungsmittels Unterdruck, z.B. im Bereich von 0,1 bis 800 mbar, bevorzugt 1 bis 100 mbar, anlegen. Die Sumpftemperatur beträgt vorzugsweise 50°C bis 250°C und insbesondere 150°C bis 230°C. Die Anwendung erhöhter Temperaturen, z.B. oberhalb

40 150°C, insbesondere 170°C oder höher, führt zu einer weiteren Verringerung von Restchlorgehalten und somit zu einem erhöhten Anteil an terminalen Doppelbindungen im Reaktionsprodukt.

Die in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten

45 Polyisobutene weisen einen hohen Gehalt an olefinisch ungesättigten Endgruppen der allgemeinen Formel (A) und/oder (B) herstellen. Der Endgruppengehalt liegt in der Regel bei wenigstens 80



## 16

Mol%, insbesondere wenigstens 90 Mol%, und besonders bevorzugt wenigstens 95 Mol%, bezogen auf die Polymerketten. Die auf diese Weise hergestellten Polyisobutene weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung auf, die durch eine Polydispersität  $D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$  unterhalb 1,4, vorzugsweise unterhalb 1,3, und insbesondere unterhalb 1,2, z.B. im Bereich von 1,05 bis 1,2 charakterisiert ist.

Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß erhaltenen Polyisobutene neben der geringen Polydispersität auch einen günstigen Wert für die Lage des Maximums der Molekulargewichtsverteilung ( $M_p$ ) auf. So liegt das Peakaximum  $M_p$  der Molekulargewichtsverteilung der erfindungsgemäßen Polyisobutene vorzugsweise weniger als 10% über dem Wert des zahlenmittleren Molekulargewichts. In vielen Fällen liegt das Peakaximum  $M_p$  sogar weniger als 8% oder sogar weniger als 6% oberhalb des zahlenmittleren Molekulargewichts.

Alle Angaben zu Molekulargewichten beziehen sich auf Werte, wie sie mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt wurden. Die Gelpermeationschromatographie erfolgte mit THF als Fließmittel und CS<sub>2</sub> als Referenz an zwei hintereinander geschalteten Säulen (L 300 mm, d 7,8 mm), wobei die erste Säule mit Styragel HR5 (Molekulargewichtsbereich 50000 bis  $4 \times 10^6$ ) und die zweite Säule mit Styragel HR3 (Molekulargewichtsbereich 200 bis 30000) der Fa. Waters gepackt waren. Die Detektion erfolgte über ein Differentialrefraktometer. Als Standards zur Bestimmung des Isobutenblocks wurden käufliche Polyisobutenstandards im Molmassenbereich 224 bis 1000000 der Fa. Polymer-Standards Service, Mainz, eingesetzt.

Die Einführung der Funktionalität X in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in an sich bekannter Weise. Übersichten über geeignete Verfahren zur Aminofunktionalisierung findet man in EP-A 382 405, den nachfolgend aufgeführten Schriften sowie in WO 98/20053 und dort zitierte Literatur. Zudem sind in der Literatur zahlreiche Verfahren zur Herstellung OH- oder Aldehydfunktionalisierter Polyisobutene beschrieben. (siehe z.B. EP-A 468 966). Die so hergestellten Polyisobuten-Derivate können in an sich bekannter Weise durch reduktive Aminierung aminofunktionalisiert werden.

40

Beispiele für geeignete Funktionalisierungsverfahren sind die nachfolgend aufgeführten, aus der Literatur bekannten Funktionalisierungsverfahren (1) bis (7):

(1) Hydroformylierung des Polyisobutens mit nachfolgender reduktiver Aminierung des Hydroformylierungsprodukts in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen oder Hydroformylie-

## 17

rung des Polyisobutens in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen unter reduzierenden Bedingungen wie in EP-A 244 616 oder WO 94/24231 beschrieben;

- 5 (2) Hydroborierung des Polyisobutens mit anschließender oxidativer Spaltung des Boran-Addukts (siehe J.P. Kennedy und B. Ivan "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering", S. 178f.) und nachfolgender reduktiver Aminierung in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen etc.  
10 in an sich bekannter Weise;
- (3) Hydroborierung oder Hydroformylierung unter reduzierenden Bedingungen zu einem Polyisobutenyl-Alkohol, gefolgt von einer Alkoxylierung und einer reduktiven Aminierung in Gegenwart  
15 von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen (siehe EP-A 277 345, WO 98/20053 und WO 00/50543)
- (4) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Stickoxid-haltigen Oxidans und anschließende Reduktion der so eingeführten NO<sub>x</sub>-  
20 Gruppen zu NH<sub>2</sub>-Gruppen, vgl. z.B. DE-A 4425834, WO 96/03367, WO 96/03479, WO 97/03946;
- (5) Epoxidierung des Polyisobutens und anschließende Umsetzung des Epoxidierungsprodukts mit Ammoniak, einem Amin oder einem  
25 Aminoalkohol, gegebenenfalls mit anschließender oder gleichzeitiger Eliminierung von Wasser und katalytischer Reduktion, vgl. z.B. WO 92/12221, WO 92/14806, EP-A 476 485, EP 539 821, EP-A 696572 und DE-A 19620262;
- 30 (6) Hydrocyanierung des Polyisobutens unter saurer Katalyse und anschließende Hydrolyse im Sinne einer Ritter-Reaktion wie in DE-OS 2061057 oder EP-A 567 810 beschrieben (zur Ritter-Reaktion siehe auch Houben-Weyl E5, S. 1032-1041 (1985) bzw. Houben-Weyl, XI/1 S. 994 f. (1957)); oder  
35
- (7) Umsetzung des Polyisobutens mit Phenol unter Friedel-Crafts-Bedingungen und nachfolgende Umsetzung des Polyisobutenylphenols mit Formaldehyd und Amin oder Diamin im Sinne einer Mannich-Reaktion (siehe z.B. EP-A 647 700, US 4,117,011, EP-A  
40 831141).

Unter den oben beschriebenen Methoden sind die Methoden (1) bis (5) besonders bevorzugt. Die in diesen Methoden sowie in Methode (7) eingesetzten Amine weisen in der Regel die der Gruppe II zugehörige  
45 grundlegende Struktur auf. Beispiele für geeignete Amine sind neben Ammoniak, Ethylen-1,2-diamin, Propylen-1,2-diamin, Propylen-1,3-diamin, Butylendiamine, die Monoalkyl-, Dialkyl- und

## 18

Trialkylderivate dieser Amine, wie z.B. N,N-Dimethylpropylen-1,3-diamin. Ferner können Polyalkylenpolyamine eingesetzt werden, deren Alkylenreste nicht mehr als 6 C-Atome aufweisen, beispielsweise Polyethylenpolyamine, wie Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin und Polypropylenpolyamine. Ebenfalls geeignet sind Mono- oder Dialkylamine, in denen die Alkylreste durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sind und die gegebenenfalls auch Hydroxygruppen oder weitere Aminogruppen aufweisen können wie 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin. Weitere Beispiele sind N-Amino-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylpiperazine. Bevorzugt verwendet man Ammoniak. Die in den Methoden (1) bis (7) erhaltenen Polyisobutenamine können darüberhinaus noch alkoxyliert werden, indem man sie in bekannter Weise, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkoxiden als Katalysatoren, mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder 1,2-Butylenoxid umsetzt. Bevorzugt werden die Alkylenoxide im Molverhältnis von 1:1 bis 1:2, bezogen auf die Stickstoffatome in II eingesetzt. Verfahren hierzu sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierbei wird zunächst Alkylenoxid an die NH-Bindung unter Ringöffnung addiert. Weiteres Alkylenoxid wird dann an die hierbei freigesetzte OH-Gruppe in Gegenwart geeigneter Katalysatoren addiert, z.B. unter OH-Katalyse analog der in EP-A 398 100 beschriebenen Methode oder unter Verwendung von DMC-Katalysatoren (Doppelmetallcyanid-Katalysatoren) analog der in WO 00/14045 beschriebenen Methode.

Die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine zeichnen sich gegenüber den Polyisobutenaminen des Standes der Technik bei gleichem zahlenmittleren Molekulargewicht sowohl durch eine verbesserte Detergenswirkung als auch durch verbesserte Viskositätseigenschaften, insbesondere bei tiefer Temperatur, aus. Diese Wirkung kommt insbesondere beim Einsatz als Kraftstoffadditiv zum Tragen. Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyisobutenamine können diese mit deutlich geringeren Mengen an Hilfsstoffen wie Trägerölen eingesetzt werden ermöglichen so bei guter bis sehr guter Wirksamkeit einen deutlich reduzierten Gesamtanteil an Additiven in den Zusammensetzungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyisobutenamine I als Kraftstoffadditive.

Zur Additivierung geeignete Kraftstoffe sind grundsätzlich alle für Ottomotoren geeignete Benzine, die neben Kohlenwasserstoffen als Hauptbestandteil auch andere niedermolekulare Komponenten, z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol oder tert.-Butanol sowie Ether, z.B. Methyl-tert.-butylether enthalten können. Weiterhin

## 19

enthalten die Kraftstoffe meist weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxidantien, Demulgatoren, Antistatika oder Ferrocene. Die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine werden vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 5000 ppm und insbesondere in einer Menge von 50 bis 1000 ppm dem Kraftstoff zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine I werden in der Regel zusammen mit sogenannten Trägerölen eingesetzt. Trägeröle sind z.B. aus K. Owen, Gasoline and Diesel Fuel Additives, John Wiley & Sons, 1989 bekannt. Insbesondere eignen sich Trägeröle auf Basis von Polyalkylenglykolen, z.B. deren Ether und/oder Ester, wie sie in der US 5,004,478 oder der DE-A 3838918 beschrieben sind. Auch die Umsetzungsprodukte von langkettigen Alkanolen oder langkettigen Aminen mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder 1,2-Butylenoxid (Alkoxylierungsgrad vorzugsweise im Bereich von 10 bis 50), wie sie z.B. aus der US 4,877,416 bekannt sind, Propoxylate von Dialkylphenolen wie in der DE-A 4142241 beschrieben, sowie mineralische Trägeröle (Kohlenwasserstofföle, Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse Solvent Neutral (SN) 500-2000, Olefinpolymerisate mit Molekulargewichten  $\bar{M}_N$  400 bis 1800, vor allem auf Basis von Poly-n-buten oder Polyisobuten (hydriert oder nicht hydriert). Der Anteil an Trägeröl, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kraftstoffs liegt in der Regel im Bereich von 10 bis 1000 ppm, vorzugsweise 20 bis 500 ppm. Bezogen auf das Polyisobutenamin ist ein geringerer Anteil erforderlich als bei bekannten Kraftstoffadditiven auf Basis von Polyisobutenaminen. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Polyisobutenamin I zu Trägeröl im Bereich wenigstens 1:1 und liegt vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 20:1 und insbesondere im Bereich 3:2 bis 10:1. Die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine können auch ohne Trägeröl als Kraftstoffadditive eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Additivkonzentrate. Diese enthalten das Polyisobutenamin I in der Regel in einer Menge von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, sowie die übrigen Additive, gegebenenfalls Lösemittel und gegebenenfalls Trägeröle. Weiterhin können die Additivkonzentrate auch übliche Detergensadditive enthalten, wie sie z.B. aus J. Falbe et al., Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978, S. 223ff oder K. Owen (loc. cit) S. 23ff beschrieben sind. Ihr Anteil wird allerdings in der Regel den Anteil an erfindungsgemäßen Polyisobutenen nicht überschreiten und liegt vorzugsweise unterhalb 25 Gew.-% und insbesondere unterhalb 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polyisobutenamin I und üblichem Detergensadditiv.

## 20

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken.

## I. Analytik

5

Die Bestimmung des Molekulargewichts ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ) erfolgte in der oben beschriebenen Weise mittels GPC, Massenspektrometrie und/oder mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Der Doppelbindungsanteil wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (Integration der Vinylprotonen gegen Methyl- und Methylenprotonen) oder über den Chlorgehalt ermittelt. Der Restchlorgehalt wurde elementaranalytisch bestimmt.

## II. Herstellung der Polyisobutenamine

## 15 IIa. Herstellung der Polyisobutene

Herstellungsbeispiel 1 (Herstellung eines Polyisobutens mit einem  $\bar{M}_n$  von 670)

20 Als Reaktionsgefäß wurde ein 2 l-Vierhalskolben eingesetzt, der mit Trockeneiskühler, Tropftrichter, Thermometer, Septum, Magnetrührer und einem weiteren Tropftrichter, der ein Bett aus Molekularsieb ( $3 \text{ \AA}$ , 250 g; 16 h bei  $150^\circ\text{C}/2 \text{ mbar}$  getrocknet) und einen Trockeneiskühler aufweist, ausgerüstet ist. Das Reaktionsgefäß  
25 wurde durch zweimaliges Evakuieren und Spülen mit trockenem Stickstoff getrocknet. Man gab durch das Septum 260 g (1 mol) Tetraisobutenylchlorid und 0,38 g (2 mmol) 2,6-Di-tert.-Butylpyridin in den Kolben. Dann wurden nacheinander 400 ml getrocknetes Methylenchlorid und 400 ml getrocknetes Hexan in den Tropftrichter  
30 mit dem Bett aus Molekularsieb einkondensiert und so zuge tropft, dass die mittlere Verweilzeit im Molekularsieb etwa 15 Minuten betrug. Anschließend wurden im gleichen Tropftrichter 448,9 g (8 mol) Isobuten kondensiert und über das Molekularsieb mit gleicher Verweilzeit in den Kolben gegeben. Man kühlte den  
35 Kolbeninhalt mit einem Trockeneis/Aceton-Kühlbad unter Rühren auf  $-78^\circ\text{C}$  und gab über das Septum 379,42 g (2 mol) Titan-tetrachlorid zu. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten wurde die Reaktion durch Zugabe von 50 ml Isopropanol abgebrochen, das Reaktionsgemisch auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt und dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen,  
40 über Natriumsulfat getrocknet und bei  $200^\circ\text{C}$  bis zum Enddruck von 2 mbar im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und mit basischem Aluminiumoxid behandelt.

690 Gramm klares Öl,  $\bar{M}_n = 670 \text{ Dalton}$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,18$ ; Viskosität  
45 bei  $100^\circ\text{C}$   $43 \text{ mm}^2/\text{s}$ ; Anteil terminaler Doppelbindungen 65%, Chlorgehalt unter 1 ppm.

## 21

Herstellungsbeispiel 2 (Herstellung eines Polyisobutens mit  $\bar{M}_N$  von 1300)

Herstellungsbeispiel 2 wurde analog zu Herstellungsbeispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden 78 g (0,3 mol) Tetraisobutenylchlorid, 113,8 g (0,6 mol) Titan-tetrachlorid und 336,7 g (6 mol) Isobuten eingesetzt: 408 g klares Öl,  $\bar{M}_N = 1300$ ,  $\bar{M}_W/\bar{M}_N = 1,15$ ; Gehalt an terminalen Doppelbindungen 65%, Viskosität bei 100°C 103 mm<sup>2</sup>/s; Chlorgehalt 3 ppm.

10

## IIb. Aminofunktionalisierung der Polyisbutene

Beispiel 1: (Aminofunktionalisierung des Polyisobutens aus Herstellungsbeispiel 1):

15

In einem 2 l-Rührkolben aus Glas wurden 1200 ml einer 1 molaren BH<sub>3</sub>-Lösung in THF vorgelegt, auf 0°C gekühlt und 210 g Polyisobuten aus Beispiel 1 so zugegeben, dass die Temperatur bei 0°C gehalten werden konnte. Nach 5 Stunden Reaktionszeit bei 0°C wurde auf -10°C abgekühlt und wässrige Natriumhydroxid-Lösung (6n; 250 ml) unter starkem Rühren so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 0°C stieg. Sobald die Zugabe beendet war, wurde 30%-iges Wasserstoffperoxid (187 ml; 1,65 mol) so zugesetzt, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches 40°C nicht überstieg. Danach wurde noch zwei Stunden bei 40°C kräftig gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt, die organische Phase durch Abdestillieren von 1000 ml THF bei 40°C im Vakuum eingeengt, mit 300 ml Heptan und 50 ml Isopropanol versetzt und mit Wasser gewaschen (dreimal 500 ml). Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 150°C im Vakuum bis zu einem Enddruck von 2 mbar abdestilliert. Der Rückstand wies eine Hydroxyl-Zahl von 14,1 auf und enthielt 7,8 Gew.-% unumgesetztes Polyisobuten (bestimmt durch HPLC).

Dieser Rückstand wurde anschließend mit Isododecan in eine 50 gew.-%ige Lösung überführt und in einem Hub-Rührautoklaven bei 190°C und 190 bar Wasserstoffdruck in Gegenwart von 30 Gew.-% Ammoniak, bezogen auf die eingesetzte Lösung, mit einer Verweilzeit von einer Stunde über einem Hydrierungskontakt reduktiv aminiert. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs und Abgasen des überschüssigen Ammoniaks bei 40°C und Normaldruck wurde das erhaltene Produkt neutral gewaschen. Die titrimetrische Bestimmung der Aminzahl ergab einen Wert von 38,2, die Funktionalisierungsausbeute lag bei 98%.

45

## 22

## Beispiel 2

(Aminofunktionalisierung des Polyisobutens aus Herstellungsbeispiel 2)

- 5 Die Hydroborierung/oxidative Spaltung und anschließende reduktive Aminierung wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt. Der Funktionalisierungsgrad betrug 98 Gew.-%, die Aminzahl 20,4.

10 III. Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften als Kraftstoffadditive

- In einem Opel Kadett-Motor wurde die Einlassventilsauberkeit gemäß CEC-Methode F-05-A-93 getestet. Hierfür wurde ein marktüblicher Eurosuper-Grundkraftstoff gemäß EN 228 eingesetzt, welchem  
15 entweder kein Kraftstoffadditiv (Vergleichsbeispiel 1) oder ein nicht erfindungsgemäßes Kraftstoffadditiv auf Basis von Polyisobutenaminen (Vergleichsbeispiel 2) oder ein erfindungsgemäßes Polyisobutenamin zugesetzt wurde (Beispiel 1 und Beispiel 2). Die Konzentration an Polyisobutenamin in den additivierten Kraft-  
20 stoffen betrug jeweils 200 mg pro Kilogramm Grundkraftstoff.

- Das nicht erfindungsgemäße Kraftstoffadditiv aus Vergleichsbeispiel 2 ist ein handelsübliches Isobutenamin (Kerocom PIBA) der Fa. BASF auf Basis eines Polyisobutens mit einem zahlenmittleren  
25 Molekulargewicht von 1000 und einer Polydispersität von 1,65, das durch Hydroformylierung und anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak gemäß Beispiel 1 der EP-A 244 616 erhalten wurde.

- Zur Bestimmung des Ventilsteckens gemäß CEC F-16-T96 wurden wie  
30 oben beschrieben drei additivierte Kraftstoffe hergestellt, wobei hier die Konzentrationen an Polyisobutenamin 1 g pro Kilogramm Grundkraftstoff betrug. Diese additivierten Kraftstoffe wurden mit einem Referenz-Trägeröl aus Poly-1-butenoxid (Kerocom®3364 der BASF-Aktiengesellschaft) in Konzentrationsschritten von  
35 0,03 g pro kg additivierter Kraftstoff versetzt, sodass Kraftstoffe mit Trägerölkonzentrationen von 0,03 g/kg bis 0,15 g/kg erhalten wurden. Der Zusatz von Trägeröl verringert dabei mit zunehmender Konzentration die Viskosität des additivierten Kraftstoffs und somit auch die Neigung zum Ventilstecken. Anschließend  
40 wurde mittels der CEC-F-1b-T96-Methode bei 5°C bestimmt, welche Konzentration an Trägeröl benötigt wird, um zuverlässig ein Ventilstecken unter den Versuchsbedingungen zu verhindern. In Tabelle 1 sind die Konzentrationen an Trägeröl angegeben, bei denen der Test erfolgreich, d.h. ohne Ventilstecken, bestanden wurde  
45 und ab welcher Konzentration ein unerwünschtes Ventilstecken beobachtet wurde. Vorteilhaft bei diesem Test sind daher Polyisobutenamine, die den Test bei einer möglichst geringen Zugabe von

## 23

Trägeröl bestehen, da dies auf ein besonders günstiges Viskositätsverhalten hinweist. Aus dem Vergleich der in Tabelle 1 zusammengefassten Daten ist ersichtlich, dass sich die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine durch gute bis sehr gute Ventilreinhaltung bei deutlich überlegenem Viskositätsverhalten auszeichnen.

Tabelle 1

10	Bsp.	$\bar{M}_N^{1)}$	$\bar{M}_N/\bar{M}_w^{2)}$	Ventilabla- gerungen [mg/Ventil]	Ventilstecken	
					Trägeröl [g/kg] <sup>3)</sup>	Bewertung
	VB1	-	-	530	-	bestanden
15	VB2	1000	1,65	12	1,2	bestanden
					0,9	nicht bestanden
20	B1	670	1,18	15	0,3	bestanden
					0,0	nicht bestanden
20	B2	1300	1,15	5	0,9	bestanden
					0,6	nicht bestanden

1)  $\bar{M}_N$  = Zahlenmittleres Molekulargewicht des Polyisobutenylrestes

2)  $\bar{M}_w$  = Gewichtsmittleres Molekulargewicht;

$\bar{M}_N/\bar{M}_w$  = Polydispersität

3) Kraftstoff Eurosuper gemäß EN 228, Konzentration des Trägeröls in Gramm pro Kilogramm Kraftstoff

30

135/ew

35

40

45



## Patentansprüche

1. Polyisobutenamine der allgemeinen Formel I:

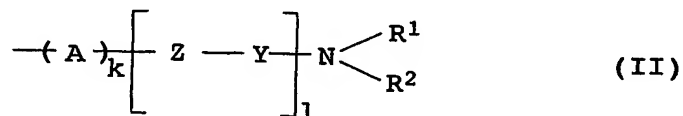
5



10 worin R für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\bar{M}_N$  im Bereich von 500 bis 1500 steht, der eine Polydispersität  $\bar{M}_W/\bar{M}_N$  unterhalb von 1,4 aufweist und X für einen Aminogruppen aufweisenden organischen Rest steht.

2. Polyisobutene nach Anspruch 1, worin X ausgewählt ist unter einem Rest der allgemeinen Formel II

15



20

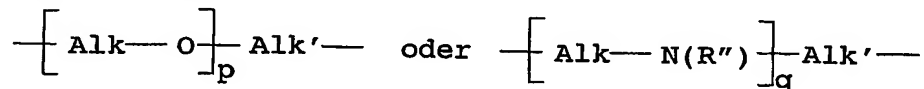
worin k und l unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten,

A Methylen oder Phenylen bedeutet,

25 Z für Sauerstoff oder  $NR'$  steht, worin

$R'$  Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder eine Gruppe  $-Y-NR^1R^2$  bedeutet,

30  $-Y-$  eine Gruppe



35

bedeutet, worin Alk für  $C_2$ - $C_4$ -Alkylen steht, p und q unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 25 und  $R''$  für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl stehen, und Alk' für Alkylen, das durch 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder für Cycloalkylen steht,

40

## 2

5 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aryl oder Aralkyl oder eine Gruppe Y-NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> steht, worin Y die zuvor genannten Bedeutungen hat und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff und Stickstoff, enthält,

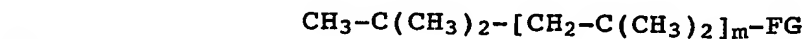
10 R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> auch für R oder -CH<sub>2</sub>-R stehen kann, sofern l = 0 ist, wobei R die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder

15 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff und Stickstoff, enthält.

20 3. Polyisobutene nach Anspruch 2, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl, 2-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminoethyl, 3-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminopropyl, oder Resten der Formel [CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>p</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH und [CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH]<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. oder worin NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> für einen Piperidin-, Piperazin-, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)piperazin- oder einen Morpholin-Rest steht und p' und q' unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 20 stehen.

30 4. Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenaminen der allgemeinen Formel I gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man

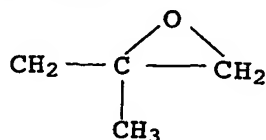
- 35 i) Isobuten in Gegenwart eines Initiatorsystems, umfassend
- 40 a) eine Lewis-Säure, ausgewählt unter kovalenten Metallchloriden und Halbmetallchloriden,
- b) und wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel III,



3

worin m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht und FG Halogen, OH, Alkyloxy, Acyloxy,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$  oder eine Gruppe

5



bedeutet,

10

in einem gegenüber der Lewis-Säure inerten Lösungsmittel bei einem Molverhältnis von Lewissäure zu Verbindung III im Bereich von 5:1 bis 1:20 polymerisiert, wobei man ein Polyisobuten mit einem Gehalt olefinischer Endgruppen von wenigstens 80 Mol% erhält, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_N$  im Bereich von 500 bis 1300 und eine Polydispersität  $\bar{M}_W/\bar{M}_N$  unterhalb von 1,4 aufweist,

15

ii) an den olefinischen Doppelbindungen des in Schritt i) erhaltenen Polyisobutens einen Aminogruppen aufweisenden Rest in an sich bekannter Weise einführt.

20

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung III in einer Menge von 0,02 bis 0,3 mol je mol Isobuten einsetzt.

25

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lewis-Säure ausgewählt ist unter Titan(IV)chlorid und Bortrichlorid.

30

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Initiatorsystem zusätzlich wenigstens eine aprotisch polare Verbindung IV aufweist, die zur Komplexbildung mit der Lewis-Säure oder dem unter Reaktionsbedingungen gebildeten Carbokation oder kationogenen Komplex aus Lewis-Säure und Verbindung III geeignet ist.

35

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung IV ausgewählt ist unter Pyridin, Alkylpyridinen und nicht polymerisierbaren, aprotischen siliziumorganischen Verbindungen mit wenigstens einer Si-O-Bindung.

40

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung IV und die Verbindung III in einem Molverhältnis von IV:III im Bereich von 1:1 bis 1:1000 einsetzt.

45

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel für die Polymerisation ausgewählt ist unter Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 10 C-Atomen,

inerten Halogenkohlenwasserstoffen 1 bis 3 C-Atomen und deren Mischungen.

5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Gewinnung der Polyisobutene das Lösungsmittel bei Temperaturen von wenigstens 150°C entfernt.

10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die funktionelle Gruppe X in Schritt ii) durch Umsetzung des in Schritt i) erhaltenen Polyisobutens gemäß einem der nachfolgenden Verfahren (1) bis (7) und gegebenenfalls eine sich anschließende Alkoxylierung einführt:

15 (1) Hydroformylierung des Polyisobutens mit nachfolgender reduktiver Aminierung des Hydroformylierungsprodukts in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen sowie Hydroformylierung des Polyisobutens in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen unter reduzierenden Bedingungen;

20 (2) Hydroborierung des Polyisobutens mit anschließender oxidativer Spaltung des Boran-Addukts und nachfolgender reduktiver Aminierung in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen;

25 (3) Hydroborierung oder Hydroformylierung unter reduzierenden Bedingungen zu einem Polyisobutenyl-Alkohol, gefolgt von einer Alkoxylierung und einer reduktiven Aminierung in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen;

30 (4) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Stickoxid-haltigen Oxidans und anschließende Reduktion der so eingeführten NO<sub>x</sub>-Gruppen zu NH<sub>2</sub>-Gruppen;

35 (5) Epoxidierung des Polyisobutens und anschließende Umsetzung des Epoxidierungsprodukts mit Ammoniak, einem Amin oder einem Aminoalkohol mit anschließender oder gleichzeitiger Eliminierung von Wasser und katalytischer Reduktion;

40 (6) Hydrocyanierung des Polyisobutens unter saurer Katalyse und anschließende Hydrolyse im Sinne einer Ritter-Reaktion oder;

45

## 5

(7) Umsetzung mit Phenol unter Friedel-Crafts-Bedingungen und nachfolgende Umsetzung des Polyisobutenylphenols mit Formaldehyd und Amin im Sinne einer Mannich-Reaktion.

5 13. Verwendung eines Polyisobutenamins gemäß Anspruch 1 als Detergensadditiv in Kraftstoffzusammensetzungen.

14. Additiv-Konzentrat, enthaltend neben üblichen Additivkomponenten wenigstens ein Polyisobutenamin gemäß Anspruch 1 in  
10 Mengen von 0,1 bis 80 Gew.-%.

15. Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffs sowie eine detergensaktive und/oder viskositätsverbessernde Menge wenigstens  
15 eines Polyisobutenamins nach Anspruch 12.

135/ew

20

25

30

35

40

45

## Polyisobutenamine

## 5 Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Polyisobutenamine der Formel I:



10

worin R für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\bar{M}_N$  im Bereich von 500 bis 1500 steht, der eine Polydispersität  $\bar{M}_W/\bar{M}_N$  unterhalb von 1,4 aufweist und X für einen Aminogruppen aufweisenden organischen Rest steht, ein Verfahren

15 zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Detergensadditiv in Kraftstoffzusammensetzungen. Die Erfindung betrifft auch Additivkonzentrate, die wenigstens ein Polyisobutenamin in einer Menge von 0,1 bis 80 Gew.-% enthalten.

20

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**